

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-278868

(43)Date of publication of application : 10.12.1991

(51)Int.Cl.

B05D 7/24  
// C09D133/14  
C09D161/28

(21)Application number : 02-125430

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 17.05.1990

(72)Inventor : HOTTA KAZUHIKO

KIDO KOICHIRO

(30)Priority

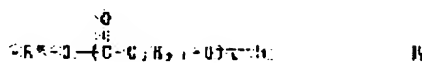
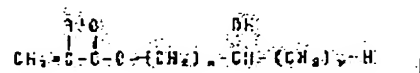
Priority number : 402 3153 Priority date : 14.02.1990 Priority country : JP

## (54) FORMING METHOD OF COATING FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a film excellent in aesthetic properties, hot water resistance and weatherability by applying thermosetting base coating and subsequently applying the first specific clear coating to cure both coating layers under heating and subsequently applying the second predetermined clear coating to heat and cure the same.

CONSTITUTION: Thermosetting base coating is applied and, subsequently, the first clear coating consisting of an acrylic copolymer obtained by copolymerizing a compound represented by formula I (wherein R1 is H or the like, x is 1-5 and y is 1-5) and a compound represented by formula II (wherein R4 is H or the like and R5 is a 4-20C hydrocarbon substituent) being essential compounds and an alkyl etherified melamine resin is applied to be cured under heating. Next, the second clear coating composed of an acrylic copolymer consisting of acrylic ester represented by formula III [wherein R6 is H or the like and R7 is a group represented by formula IV (wherein R8 is a 1-10C alkylene group)] being an essential component and a vinyl monomer and an alkyl etherified melamine resin is applied thereon and cured under heating to obtain an objective film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-278868

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)12月10日  
 B 05 D 7/24 3 0 2 P 8720-4D  
 // C 09 D 133/14 P G J 8016-4 J  
 161/28 P H K 8215-4 J  
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 塗膜の形成方法

⑯ 特 願 平2-125430

⑰ 出 願 平2(1990)5月17日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)2月14日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-31532

㉑ 発 明 者 堀 田 一 彦 愛知県名古屋市中区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

㉒ 発 明 者 木 戸 厚 一 路 愛知県名古屋市中区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

㉓ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉔ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

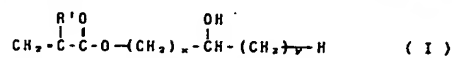
1. 発明の名称

塗膜の形成方法

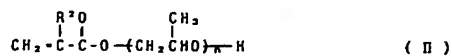
2. 特許請求の範囲

1) 熱硬化性のベースコート塗料を塗装し、次いで第1クリアーコート塗料を重ね塗りしてこれら塗料を一旦加熱硬化させ、更にその上に第2クリアーコート塗料を塗装し、加熱硬化させて塗膜を形成する3コート・2ベーク塗装方法において、第1クリアーコート塗料として

(a) 下記一般式(I)、(II)または(III)で表わされる二級の水酸基を含有する(メタ)アクリル酸エステル 10~50重量%



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、xは1~5の整数、yは1~5の整数を表わす。)



(式中、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基、nは2~

8の整数を表わす。)



(式中、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基、mは1~3の整数を表わす。)

(b) カルボキシル基、スルホン酸基およびリン酸基の少なくとも一種を含有するビニル系単量体

0.1~10重量%

(c) 一般式(IV)で表わされる(メタ)アクリル酸エステル 15~80重量%



(式中、R<sup>4</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>5</sup>は炭素数4~20の炭化水素置換基を表わす。)

および

(d) (a)~(c)成分と共重合可能なビニル系単量体 0~50重量%

を共重合して得られる水酸基価が100~200mg KOH/g、酸価が3~40mg KOH/g およびガラス転移温度が-20~40℃であるアクリル系共重合体(A)

および

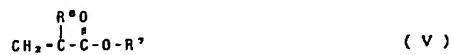
アルキルエーテル化メラミン樹脂(B)

50~85重量%

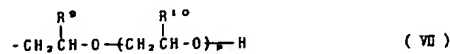
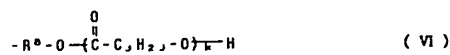
15~50重量%

を主成分としてなる塗料を用い、かつ第2クリアーコート塗料として、

(e) 一般式(V)で表わされる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル 15~50重量%



(式中、R<sup>0</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>7</sup>は下記一般式(VI)、(VII)または(VIII)で示される基を表わす。)



(式中、R<sup>0</sup>は直鎖または分岐構造を持つ炭素原子

を主成分としてなる塗料を用いることを特徴とする塗膜の形成方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、3コート・2ベーク塗装方法による塗膜の形成方法に関し、さらに詳しくは自動車ボディの塗膜等の高度の美観性と性能が要求される分野で用いられる、耐擦傷性、屋外暴露時における光沢保持性、耐汚染性に優れた塗膜の形成方法に関する。

(従来の技術)

自動車ボディの塗装においては、電着塗装と中塗り塗装を行なった後に、着色顔料、メタリック顔料の着色剤を含有したベースコート塗料と上塗りのクリアーコート塗料をウェットオンウェット方式で重ね塗りし、両塗料を同時に加熱硬化させる、いわゆる2コート・1ベーク方式が一般的に採用されている。また更に高度な美観性を得るために、クリアーコート用塗料の厚膜塗装化が試みられているが、ワキやタレという塗膜欠陥を生

### 特開平3-278868(2)

数が1~10のアルキレン基を表わし、R<sup>0</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は水素原子またはメチル基、jは2~5の整数、kは1~7の整数、pは2~10の整数、qは1~3の整数を表わす。)

(f) 一般式(DX)で表わされる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル 2~50重量%



(式中、R<sup>10</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>14</sup>は炭素原子数が2~10のアルキレン基を表わす。)

(g) (e)~(f)成分と共重合可能な他のビニル系単量体 30~80重量%

を共重合して得られる水酸基価が80~200mgKOH/g、酸価が0~40mgKOH/gおよびガラス転移温度が-50~50℃であるアクリル系共重合体(C)

50~80重量%

および

アルキルエーテル化メラミン樹脂(D)

20~50重量%

じ、厚膜化に限界があった。そこで、ベースコート塗膜の上に、第1クリアーコート塗料を塗装し、一旦加熱硬化させ、更に第2クリアーコート塗料を塗装して加熱硬化させる、所謂3コート・2ベーク塗装方式をとり、クリアーコート用塗料を2回塗装すると高外観になることは以前より知られていた。しかし、第1クリアーコート塗膜と第2クリアーコート塗膜との間の付着性が悪いため、屋外暴露や耐水性試験時に層間剥離するという問題点があった。また、近年、塗膜の耐久性の問題、特にスリキズによる塗膜外観の低下が問題となっている。黒色、紺色、赤色などの顔色のベースコート用塗料を用いた場合、クリアーコート塗膜表面は、洗車ブラシ、走行中に舞上がる砂粒などによって生ずるスリキズが目立ちやすい。特に自動洗車機の洗車ブラシによって発生するスリキズの問題は、国内外を問わずその解決が強く望まれている。

このような問題の解決策として、これまでUV系やシリコン系塗料などを用いてハードコート化

することによる耐擦傷性付与が提案されているが、補修性、耐候性などのバランスの良い塗膜を形成することは困難であった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、3コート・2ベーク方式により、従来の2コート・1ベーク方式により得られる塗膜よりも高度の美粧性を有し、第1クリアー塗膜と第2クリアー塗膜の剥離の問題がなく、アクリルメラミン系熱硬化塗膜の有する耐候性、耐水性などの性能を維持し、かつ耐擦傷性に優れた塗膜を得ることのできる塗膜の形成方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明の塗膜の形成方法は、熱硬化性のベースコート塗料を塗装し、次いで第1クリアーコート塗料を重ね塗りしてこれら塗料を一旦加熱硬化させ、更にその上に第2クリアーコート塗料を塗装し、加熱硬化させて塗膜を形成する3コート・2ベーク塗装方法において、第1クリアーコート塗料として



(式中、 $\text{R}^0$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^1$ は炭素数1~20の炭化水素置換基を表わす。)

および

(d) (a) ~ (c) 成分と共重合可能なビニル系単量体 0~50重量%

を共重合して得られる水酸基価が100~200mgKOH/g、酸価が3~40mgKOH/gおよびガラス転移温度が-20~40℃であるアクリル系共重合体(A)

50~85重量%

および

アルキルエーテル化メラミン樹脂(B)

15~50重量%

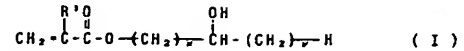
を主成分としてなる塗料を用い、かつ第2クリアーコート塗料として、

(e) 一般式(V)で表わされる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル 15~50重量%

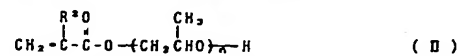


### 特開平3-278868(3)

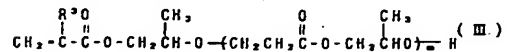
(a) 下記一般式(I)、(II)または(III)で表わされる二級の水酸基を含有する(メタ)アクリル酸エステル 10~50重量%



(式中、 $\text{R}^0$ は水素原子またはメチル基、 $x$ は1~5の整数、 $y$ は1~5の整数を表わす。)



(式中、 $\text{R}^0$ は水素原子またはメチル基、 $n$ は2~8の整数を表わす。)

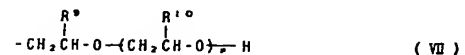
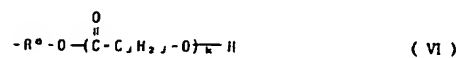


(式中、 $\text{R}^0$ は水素原子またはメチル基、 $m$ は1~3の整数を表わす。)

(b) カルボキシル基、スルホン酸基およびリン酸基の少なくとも一種を含有するビニル系単量体 0.1~10重量%

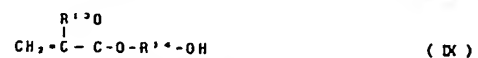
(c) 一般式(IV)で表わされる(メタ)アクリル酸エステル 15~60重量%

(式中、 $\text{R}^0$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^7$ は下記一般式(VI)、(VII)または(VIII)で示される基を表わす。)



(式中、 $\text{R}^0$ は直鎖または分岐構造を持つ炭素原子数が1~10のアルキレン基を表わし、 $\text{R}^0$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は水素原子またはメチル基、 $j$ は2~5の整数、 $k$ は1~7の整数、 $p$ は2~10の整数、 $q$ は1~3の整数を表わす。)

(f) 一般式(IX)で表わされる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル 2~50重量%



(式中、 $\text{R}^0$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^1$ は炭素原子数が2~10のアルキレン基を表わす。)

## 特開平3-278868(4)

(g) (e) ~ (f) 成分と共重合可能な他のビニル系単量体 30 ~ 80重量%

を共重合して得られる水酸基価が80 ~ 200mgKOH/g、酸価が0 ~ 40mgKOH/g およびガラス転移温度が-50 ~ 50℃であるアクリル系共重合体(C)

50 ~ 80重量%

および

アルキルエーテル化メラミン樹脂(D)

20 ~ 50重量%

を主成分としてなる塗料を用いることを特徴とする塗膜の形成方法である。

(作用)

本発明の方法に用いる第1クリアーコート塗料に含有されるアクリル系共重合体(A)は、前記一般式(I)、(II)または(III)で表わされる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル(a)を構成モノマー単位として有している。この水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルは、第1クリアーコート塗膜と第2クリアーコート塗膜の層間の付着性を向上させる目的で用いられる。その具体例

ル、マレイン酸モノオクチルが挙げられる。スルホン酸基を含む単量体の具体例としては、2-スルホエチルメタクリレート、2-スルホエチルアクリレート、ビニルベンゼンスルホン酸が挙げられる。リン酸基を含む単量体としては、カヤマーPM21(商品名、日本化薬製)、ライトエステルPM、ライトエステルPA(以上商品名、共栄社油脂製)などが挙げられる。

これらの酸性基を有するビニル系単量体(b)は、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよく、その使用量は0.1 ~ 10重量%である。

一般式(IV)で表わされる(メタ)アクリル酸エステル(c)は、耐候性、美観性、可視性の点より必須成分であり、15 ~ 80重量%の範囲で使用されるが、15重量%未満では、耐候性、美観性が低下し、80重量%を超えると、第2クリアーコート塗膜との付着性が低下し好ましくない。(メタ)アクリル酸エステル(c)の具体例としては、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)ア

クリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、ブレンマーPP1000(商品名、日本油脂製)、アクリルオリゴマーHP-20(商品名、日本触媒化学製)などが挙げられる。これらの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル(a)は単独でまたは2種以上を混合して用いてもよく、その使用量は10 ~ 50重量%である。

カルボキシル基、スルホン酸基およびリン酸基の少なくとも一種を含有するビニル系単量体(b)は、分子内にカルボキシル基、スルホン酸基およびリン酸基の少なくとも1種の酸性基を1個以上有する単量体である。カルボキシル基を含む単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチ

リレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート; FA-511A およびFA-513M(商品名、日立化成製)などが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

ビニル系単量体(d)は、0 ~ 50重量%の範囲で用いられる。その具体的には、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン誘導体; アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの重合性不飽和ニトリル類; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類; N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのN-アルコキシ置換アミド類; グリシジル(メタ)ア

## 特開平3-278868 (5)

リレート、(メタ)アリルグリシジルエーテル、メタグリシジル(メタ)アクリル酸エステルなどのエポキシ基含有モノマー；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリル酸、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリル酸などの塩基性モノマー；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル；および2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、ブラクセルFM1、ブラクセルFM2、ブラクセルFM4(以上商品名、ダイセル化学製)などの一般水酸基を末端に有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

アクリル系共重合体(A)の製造に際して用いられる前記単量体(a)～(d)の種類および量は、得られるアクリル系共重合体(A)のガラス転移温度が-20℃～40℃、水酸基価が100～200mgKOH/gおよび酸価が3～40mgKOH/gとなるように選択す

は、アルキルエーテル化メラミン樹脂(B)が15～50重量%の範囲で含有される。15重量%未満では塗膜の架橋密度が低く、耐候性、耐水性が低下し、50重量%を超えると、塗膜が脆くなり、可撓性が低下するとともに、第2クリヤーコート塗膜との付着性が低下するので好ましくない。

アルキルエーテル化メラミン樹脂(B)の具体例としては、アミノトリアジンをメチロール化し、シクロヘキサノールや炭素数1～6のアルカノールでアルキルエーテル化して得られるものが挙げられ、メチルエーテル化メラミン樹脂、エチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルメチル混合メラミン樹脂が代表的なものである。ブチルメチル混合メラミン樹脂の具体例としては、ユーバン20SE(三井東圧化学調製)、スーパーベッカミン(大日本インキ化学調製)が、メチルエーテル化メラミン樹脂の具体例としては、サイメル300シリーズ(三井サイアミド調製)が、ブチルメチル混合メラミン樹脂の具体例としては、サイメル200シリーズ(三

井サイアミド調製)が挙げられる。なお、アクリル系共重合体(A)のガラス転移温度は、構成モノマーのホモポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )より下記式で計算できる。

$$1/T_g = \sum \alpha_i / T_{gi}$$

$T_{gi}$  : モノマー*i*成分のホモポリマーの

$T_g$  (K)

$\alpha_i$  : *i*成分の重量分率

アクリル系重合体(A)の水酸基価が100mgKOH/g未満であると、第2クリヤーコート塗膜とのノンサンディングを前提としたリコート時の付着性が低下し、また、200mgKOH/gを超えると、耐水性が低下し、塗膜が脆くなり、可撓性が低下するので好ましくない。また、酸価が3mgKOH/g未満であると、架橋剤であるメラミン樹脂との架橋反応が十分進行せず、塗膜の硬度、耐溶剤性が低位となり、40mgKOH/gを超えると、耐水性が低下する。さらに、ガラス転移温度が-20℃未満では、第2クリヤーコート塗膜との付着性が低位となり、40℃を超えると、美観性が低下し好ましくない。本発明に用いる第1クリヤーコート用塗料に

非サイアミド調製)が挙げられる。

本発明の方法に用いる第2クリヤーコート塗料に含有されるアクリル系共重合体(C)には、一般式(V)で表わされる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル(e)が耐擦傷性の点で必須成分であり、10～50重量%の範囲で用いられる。10重量%未満では、耐擦傷性の向上が不十分であり、50重量%を超えると塗膜の硬度が低くなり、耐水性も低下するので好ましくない。具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートへのε-カプロラクトン1モル付加物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートへのε-カプロラクトン2モル付加物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートへのε-カプロラクトン3モル付加物などの2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと有機ラクトン類との付加物が挙げられる。また、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートと有機ラクトン類の付加物も使用できる。また、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリ

## 特開平3-278868(6)

レートへのエチレンオキシドの開環付加物やプロピレンオキシドの開環付加物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの2量体や3量体、プレナーPP1000(日本油脂製)が挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。一般式(D)で表わされる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル(f)は、2~50重量%の量で、かつ水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル(e)との組合わせでアクリル系共重合体(C)の水酸基価が80~200mgKOH/gとなるような量で使用される。2重量%未満であると、塗膜の耐水性、硬度が低下し、50重量%を超える塗膜の美観性、耐水性が低下し好ましくない。その具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアールキル(メタ)アクリレート類が挙げられ、これら

酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチルなどのカルボキシ基含有ビニル系単量体；2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ビニルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸基含有ビニル系単量体；ライトエステルPA、ライトエステルPM(共栄社油脂製)、カヤマーPM21(日本化薬製)などのリン酸基含有ビニル系単量体が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。

また、本発明の第2クイヤークート用塗料は、アルキルエーテル化メラミン樹脂(D)を20~50重量%の範囲で含有する。20重量%未満では耐擦傷

は2種以上を併用してもよい。

共重合可能な他のビニル系単量体(g)は、30~60重量%の範囲の量で、かつ本発明の特徴である耐擦傷性を損なわない範囲で、生成するアクリル系共重合体(C)のガラス転移温度が-50℃~50℃、酸価が0~40mgKOH/gとなるように用いられる。その具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの重合性不飽和ニトリル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのN-アルコキシ置換アミド類；グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルグリシジルエーテル、メタグリシジル(メタ)アクリル酸エステルなどのエポキシ基含有モノマー；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリル酸、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリル酸などの塩基性モノマー；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン

性向上の効果が十分ではなく、50重量%を超えると、塗膜の耐水性、耐酸性が低下し好ましくない。アルキルエーテル化メラミン樹脂(D)としては、前記アルキルエーテル化メラミン樹脂(B)と同様なものを用いることができる。

また、本発明の方法に用いる第1クイヤークート塗料中のアクリル系共重合体(A)、第2クイヤークート塗料中のアクリル系共重合体(C)は前記各モノマーを重合して得られるが、重合方法としては溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法などの公知の何れの方法も採用できるが、とりわけ溶液重合法が望ましい。溶液重合法による場合、有機溶剤および重合開始剤の存在下に前記モノマーを共重合させる、使用する溶剤はイソプロピルアルコール、n-ブタノール、トルエン、キシレン、ソルベックス100(エッソ社製の芳香族石油誘導体)などの通常用いられている有機溶剤でよく、重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシドなどの通常用いられる重合開始剤でよい。



また、必要に応じて2-メルカプトエタノール、n-オクチルメルカプタンなどの連鎖移動剤を使用することができる。

また、本発明の方法に用いる第1クリアーコート塗料、第2クリアーコート塗料には、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸またはこれらのアミン中和物で代表される外部酸触媒をアルキルエーテル化メラミン樹脂(B)または(D)の触媒として用いてもよい。また、これらの使用に際しては、紫外線吸収剤、酸化防止剤を添加してもよい。更に、通常は希釈用有機溶剤で適当な粘度となるよう希釈調整されて使用される。

有機希釈用溶剤としては、例えば芳香族石油誘導体であるキシレン；ソルベックス#100およびソルベックス#150（以上商品名、エッソ社製）ケトン系の2-ヘプタノン（イーストマン社製）などが挙げられる。

本発明のクリアーコート用塗料とともに使用する

#### 体の製造例

攪拌機、温度制御装置およびコンデンサーを備えた反応容器に、トルエン40部とn-ブタノール10部を仕込んだ。反応容器の内容物を攪拌しながら加熱して温度を100℃に上昇させた。次いで、スチレン5部、メタクリル酸2部、メチルメタクリレート35部、エチルアクリレート46部、2-ヒドロキシエチルアクリレート12部、過酸化ベンゾイル1.5部からなる溶液101.5部を4時間で滴下した後に、過酸化ベンゾイル0.6部とトルエン20部とからなる溶液を30分間で滴下した。反応溶液を100℃でさらに2時間攪拌加熱して樹脂への転化率を上昇させた後、トルエン30部を添加して反応を終了させた。得られたアクリル系共重合体溶液（不揮発分50%）をアクリル樹脂ワニス(E)と称する。このアクリル系共重合体の重量平均分子量をゲルパーミュレーションクロマトグラフィーにより測定したところ70,000であった。

#### ベースコート用塗料の製造例

第1表に示した量の各材料を、ステンレス容器

るベースコート塗料のビヒクルとなる樹脂系としては、熱硬化型アクリルメラミン樹脂系や熱硬化型アルキッドメラミン樹脂系が挙げられる。例えばアクリルメラミン樹脂系のベースコート用塗料の場合には、アミノ樹脂と反応しうる官能基を有するフィルム形成性アクリル樹脂、揮発性の有機液体希釈剤および有機液体希釈剤に溶解している硬化剤であるアミノ樹脂からなる組成物に、アルミニウムペースト、マイカ、鱗片状酸化鉄などの光輝剤、酸化チタン、カーボンブラック、キナクリドンなどの有機顔料等の着色剤；エポキシ樹脂、繊維素系樹脂などのアクリル系以外の樹脂；表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料沈降防止剤などの補助的添加剤；などを必要に応じて選択し、一般的な配合法で加えて構成される。（実施例）

以下、本発明を実施例にしたがいより具体的に説明する。なお、「部」は「重量部」を意味する。

#### ベースコート用塗料に含まれるアクリル系共重合

に入れ、十分に攪拌した後、希釈用混合溶剤で粘度を調整して、ベースコート用塗料B-1、B-2を製造した。

第1表

ベースコート用塗料No		B-1	B-2
顔料	カーボンブラック FW 200 <sup>*)</sup>	2.2	
	アルペースト 1700NL <sup>**)</sup>		13
樹脂	アクリル樹脂ワニス(E)	100	100
硬化剤	ユーバン 20SE <sup>**)</sup>	27.7	
	サイメル 235 <sup>*)</sup>		17
触媒	ネイキュア 5225 <sup>*)</sup>		4
希釈用混合溶剤		a	b
粘度(秒) (No4フォードカップ使用、 20℃)		18	13

\*) デグッサ社製

\*\*) 東洋アルミニウム鋼製アルミニウムペースト  
(不揮発分65%)

\*\*) 三井東圧化学鋼製ブチルエーテル化メラミン

## 特開平3-278868 (8)

樹脂 (不揮発分 60%)

・三井サイアミド調製メチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂 (不揮発分 100%)

・K I N G 社製スルホン酸系触媒

希釈用混合溶剤の組成

	a (重量%)	b (重量%)
トルエン	40	40
酢酸エチル		40
ソルベッソ 150 *		20
酢酸ブチル	20	
セロソルブ アセテート	40	

\* 芳香族石油誘導体 (エッソ社製)

第1 クリヤーコート用塗料に含まれるアクリル系共重合体 (A) の製造例

第2表に示したモノマー組成を有する4種類の各混合物について次の手順で重合反応を行った。攪拌機、温度制御装置およびコンデンサーを備えた反応容器に、まずソルベッソ # 100 (エッソ社

製) を 53.3 部仕込み、攪拌しながら加熱して温度を 140℃ に上昇させた。次いで第2表に記載の各モノマー混合物 100 部に、アソビスイソブチロニトリル 1 部、n-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート 2.5 部を添加したものを 3 時間で滴下した。次いで、アソビスイソブチロニトリル 0.5 部を少量ずつ連続的に添加し、樹脂への転化率を上昇させた後、n-ブタノール 13.3 部を添加して反応を終了させた。得られたアクリル系共重合体 (P-1 ~ P-4) の水酸基価、酸価および該共重合体溶液の粘度と不揮発分は第2表に示す通りであった。

また、第2 クリヤーコート用塗料に含まれるアクリル系共重合体 (C) についても第3表記載のモノマー組成で上記重合方法に準じて、共重合体溶液を合成した。得られたアクリル系共重合体 (P-5 ~ P-8) の水酸基価、酸価、および該共重合体溶液の粘度と不揮発分は第3表に示す通りであった。

第 2 表

アクリル系共重合体		P-1	P-2	P-3	P-4
(a)	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	30			
	2-ヒドロキシブチルアクリレート		40		
	2-ヒドロキシプロピルアクリレート			25	
(b)	メタクリル酸		3		3
	アクリル酸	2		3	
(c)		10	15	20	15
	n-ブチルメタクリレート				
	n-ブチルアクリレート	10			
	n-ブチルメタクリレート		10	8	
	2-エチルヘキシルアクリレート		5		
	2-エチルヘキシルメタクリレート	20		10	17
	ラクリルメタクリレート	10	12		15
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	3		13	25
(d)	スチレン	15		10	20
	メチルメタクリレート		15	11	
	エチルメタクリレート				5
モノマー組成 (重量部)					
アクリル系共重合体 (A)					
の特性値					
ガラス転移温度 (℃) **					
水酸基価 (mgKOH/g)		5	10	16	4
酸価 (mgKOH/g)		131	155	170	120
酸価 (mgKOH/g)		15	20	23	20
溶剤					
n-ブタノール		13.3	13.3	13.3	13.3
ソルベッソ # 100 **		53.3	53.3	53.3	53.3
アクリル系共重合体 (A)					
溶液の特性値					
粘度 **		V	X	Y	V
不揮発分 (重量%)		60	60	60	60

(注) \*1) Fox の式より算出した。

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{m_i}{T_{gi}} \quad T_g, i: i \text{ 成分の } T_g, m_i: i \text{ 成分の重量分率}$$

\*2) 芳香族石油誘導体 (エッソ社製)

\*3) ガードナー・ホルツ泡粘度計を用い 25℃ で測定した。

特開平3-278868(9)

第3表

アクリル系共重合体 No.		P-5	P-6	P-7	P-8
(c)	2-ヒドロキシエチルアクリレートへの ε-カプロラク톤2モル付加物	40			
	2-ヒドロキシエチルメタクリレートへの ε-カプロラク톤3モル付加物		20		
	ブレンマーPP-1000**			30	
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	18			20
	4-ヒドロキシブチルアクリレート		20		
	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート			20	
	ステレン	25	30	35	20
	メチルメタクリレート			10	
	n-ブチルメタクリレート	4			30
	2-エチルヘキシルメタクリレート		20		
(d)	2-エチルヘキシルアクリレート			2	10
	ラクリルメタクリレート		7		
	ヒ-ブチルメタクリレート	10			17
	メタクリル酸			3	3
	アクリル酸	3	3		
	アクリル系共重合体(A) の特性値	ガラス転移温度(℃)	7	-3	26
		水酸基価(mg(OH)/g)	152	101	124
		酸価(mg(OH)/g)	23	23	20
		酸価(mg(OH)/g)	13.3	13.3	13.3
	溶剤	n-ブタノール	13.3	13.3	13.3
	<重量部>	ソルベックス#100	53.3	53.3	53.3
	アクリル系共重合体(A) 溶液の特性値	粘度	Y	U	X
		不揮発分(重量%)	60	60	60

(注)\*1) 日本油精製

## 実施例1～7、比較例1～3

上記の各アクリル系共重合体溶液を用い、第4表に示した塗料配合により10種類のクリアーコート用塗料(T-1～T-10)を調製した。

ボンデライト#144ダル鋼板(日本テストパネル御製)に、自動車用カチオン系電着塗料を塗装し、180℃で30分間焼付けた。次いで、アミノアルキッド系中塗り塗料を塗装し、160℃で30分間焼付けた後、塗膜を水研ぎし、乾燥させた。この塗膜上に第1表記載のベースコート用塗料と第2表に記載の第1クリアーコート用塗料を第4表に示した組合わせで、ウェットオンウェット方式で重ね塗りした。この重ね塗りは次のようにして行った。中塗り塗膜上に、まずベースコート用塗料を乾燥膜厚が20～30μmとなるようスプレー塗装し、5分間放置した後、第1クリアーコート用塗料を乾燥膜厚が30μmとなるようスプレー塗装した。未乾燥の重ね塗り塗膜を室温で10分間放置後、140℃の熱風乾燥機で25分焼付けた。塗膜を室温で十分放置した後、第1クリアー塗膜をサ

ンディングすることなしに、第2クリアーコート用塗料を乾燥膜厚が30μmとなるようスプレー塗装した。同様に室温で10分間放置した後、140℃で25分間焼付けて、所謂3コート・2-ベーク積層塗膜を形成した。

このようにして得られた各積層塗膜について、耐擦傷性、美粧性、第1クリアー塗膜と第2クリアー塗膜の付着性などの塗膜性能を評価した結果を第5表に示した。

比較例1では、ベースコート用塗料B-2に本発明の第2クリアーコート用塗料をウェットオンウェットで重ね塗りし、加熱硬化させた2コート・1ベーク積層塗膜で評価したところ、実施例と比較して、光沢感が低位であった。

また、比較例2では、塗膜形成後の第1クリアーコート塗膜と第2クリアーコート塗膜との付着性が悪くセロテープ剥離試験により、層間で剥離したため、他の性能評価を中止した。また、比較例3では、第2クリアーコート用塗料を構成するアクリル系共重合体(C)が本発明の範囲から

特開平3-278868 (10)

逸脱しているため、耐擦傷性が極めて低位となつた。

(以下余白)

第 4 表

塗 料 No		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10
塗料配合入重量部 V	アクリル系重合体 (A) または (C) 溶液	P-1 100	P-1 100	P-2 100	P-3 100	P-4 100	P-5 100	P-5 100	P-6 100	P-7 100	P-8 100
	ユーバン20SE	43		43	33	43		53			
	サイメル235 <sup>*1)</sup>		26				40		50	30	
	サイメル232 <sup>*2)</sup>										47
	モダフロ <sup>*3)</sup>	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	ネイキュア5225 <sup>*4)</sup>		7				8	4	8	7	6
	チヌピン328 <sup>*5)</sup>	0.9	1.6	0.9	0.8	0.9	2	2	2	2	2
	サノールLS770 <sup>*6)</sup>	0.9		0.9	0.8	0.9					
	サノール440 <sup>*7)</sup>		1.6				2	2	2	2	2
クリアーコート用塗料の粘度 <sup>*8)</sup>		28	28	28	28	28	28	28	28	28	28

(注) \*1) , \*2) 三井サイアミド(株)製のメチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂(不揮発分100%)

\*3) モンサント社製の表面調整剤

\*4) KING社製のスルホン酸系触媒

\*5) チバガイギー社製の紫外線吸収剤

\*6) , \*7) 三共(株)製の光安定剤

\*8) ソルベッソ#100を溶媒とし、フォードカップNo.4を用い、25℃で測定した。

特開平3-278868(11)

第 5 表

		実 施 例							比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
ベースコート用塗料		B-1	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1
第1クリアーコート用塗料		T-1	T-2	T-3	T-4	T-1	T-1	T-1	—	T-5	T-1
第2クリアーコート用塗料		T-6	T-6	T-6	T-6	T-7	T-8	T-9	T-6	T-6	T-10
積層塗膜	光 沢 感 <sup>*)1)</sup>	○	○	○	○	○	○	○	○	△ 評 価 せ す V	○-○
	20°G <sup>*)2)</sup>	95	96	96	96	96	96	96	90		94
	耐 擦 傷 性 <sup>*)3)</sup>	○-○	○-○	○-○	○-○	○-○	○-○	○-○	○-○		×
	鉛 筆 硬 度 <sup>*)4)</sup>	H	H	H	H	H	H	H	H		H
	耐 ガ ソ リ ン 性 <sup>*)5)</sup>	○	○	○	○	○	○	○	○		○
	耐 湿 水 性 <sup>*)6)</sup>	○	○	○	○	○	○	○	○		○
	耐 候 性 <sup>*)7)</sup>	○	○	○	○	○	○	○	○		○
第1、第2クリアー塗膜付着性 <sup>*)8)</sup>		○	○	○	○	○	○	○		×	○

表中の記号は次の意味を表す。○非常に良好 ○良好 △不良 ×極めて不良

- 注) \*1) 目視。  
 \*2) スガ試験機(株)製のデジタル変角光沢計UGV-4Dを用いて測定。  
 \*3) 摩擦堅牢度試験機(大栄科学機器(株)製)を用い、塗面と接触する箇所にガーゼを当て、荷重1Kgで10往復摩擦試験を行い、傷跡を目視により判定。  
 \*4) ユニ(三菱鉛筆鋼製)を使用。  
 \*5) レギュラーガソリン(日本石油(株)製)に室温で24時間浸漬後、外観を目視判定。  
 \*6) 50℃の温水に7日間浸漬後、外観を目視判定。  
 \*7) サンシャインウェザーオメーター1000時間後の外観を目視判定。  
 \*8) ゴバン目を形成後、セロテープ剥離。(剥離の程度を目視判定。)

## (発明の効果)

本発明の塗膜の形成方法によれば、優れた耐擦傷性光沢に代表される美粧性、耐湿水性、耐候性などの性能を有する塗膜が形成できるので、特に自動車のボディ用塗膜のように、高度の美粧性と塗膜性能が要求される分野で極めて有用である。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 若 林 忠

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**